

Generate Collection Print

JP 4-139210

L4: Entry 15 of 58

File: JPAB

May 13, 1992

✓ PUB-NO: JP404139210A  
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 04139210 A  
TITLE: CURABLE EPOXY RESIN COMPOSITION

PUBN-DATE: May 13, 1992

## INVENTOR-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
NAKANISHI, HIROSHI	
SATO, HITOSHI	
TAKUWA, NARITSUYO	
TAKEI, YUTAKA	

## ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
TOTO KASEI KK	

APPL-NO: JP02262212

APPL-DATE: September 29, 1990

US-CL-CURRENT: 528/97

INT-CL (IPC): C08G 59/32; C08G 59/62; C08G 59/62; H01L 23/29; H01L 23/31

## ABSTRACT:

PURPOSE: To obtain the subject composition, containing a specific epoxy compound and a specified polyhydric phenol as a curing agent, having a low elastic modulus and water absorption coefficient, excellent in solder stress resistance and suitable for sealing semiconductors.

CONSTITUTION: The objective composition containing (A) a tetrafunctional epoxy compound expressed by formula I (R1 and R2 are H, alkyl, etc.) and (B) a polyhydric phenol expressed by formula II (R is H or halogen; (n) is 0-10) which is a curing agent. The content of the components (A) and/or (B) is &ge;50wt.%. The component (A) is obtained by condensing, e.g. phenols with glyoxal in the presence of an acidic catalyst, then reacting the resultant polyhydric phenol with epichlorohydrin in the presence of an alkali metallic hydroxide. The compound expressed by formula II is obtained by polymerizing, e.g. phenols with dicyclopentadiene.

COPYRIGHT: (C)1992,JPO&amp;Japio

## ⑪ 公開特許公報 (A) 平4-139210

⑫ Int. Cl.

C 08 G 59/32  
59/62  
H 01 L 23/29  
23/31

識別記号

NHQ  
N J F  
N J R

府内整理番号

8416-4 J  
8416-4 J  
8416-4 J

⑬ 公開 平成4年(1992)5月13日

6412-4M H 01 L 23/30

R  
審査請求 未請求 請求項の数 1 (全5頁)

## ⑭ 発明の名称 硬化性エポキシ樹脂組成物

⑮ 特 願 平2-262212

⑯ 出 願 平2(1990)9月29日

⑰ 発明者 中 西 宏 千葉県船橋市楠ヶ山町69-25

⑰ 発明者 佐 藤 仁 志 東京都江戸川区臨海町2-2-1-206

⑰ 発明者 宅 和 成 剛 千葉県船橋市北本町2-8-21 森荘2号

⑰ 発明者 武 井 豊 東京都杉並区高井戸東4-12-39

⑰ 出願人 東都化成株式会社 東京都江戸川区船堀2丁目15番4号

⑰ 代理人 弁理士 滝川 敏雄

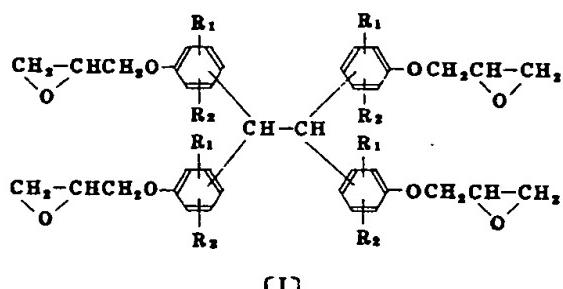
## 明細書

## 1. 発明の名称

硬化性エポキシ樹脂組成物

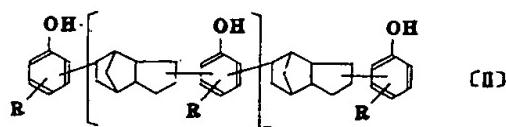
## 2. 特許請求の範囲

下記式 [I] で表わされるエポキシ化合物及び硬化剤として下記式 [II] で表わされる多価フェノールを含有する硬化性エポキシ樹脂組成物において、上記エポキシ化合物及び／又は上記多価フェノールの含量が 50 重量 % 以上であることを特徴とする硬化性エポキシ樹脂組成物。



(式中 R<sub>1</sub> と R<sub>2</sub> は水素原子、アルキル基、アルコキシル基又はハロゲン原子から成る群より選

ばれた同一もしくは異なる基である四官能エポキシ樹脂。)



(式中の R は水素原子、アルキル基及び塩素、臭素等のハロゲン原子を表わす。 n は 0 ~ 10 の整数を示す。)

## 3. 発明の詳細な説明

## 「産業上の利用分野」

本発明は優れた低弾性率と低吸水率なるエポキシ樹脂組成物に関するものである。

## 「従来の技術」

近年、半導体関連技術の進歩はめざましいものがあり、LSI 集積度の向上、それに伴う配線の微細化とチップサイズの大型化が進んでいる。そしてチップの実装方法もスルホール実装から表面実装へと移行が進んでいる。従つて樹脂封止パッケージが直接ハンダ浴等の雰囲気中

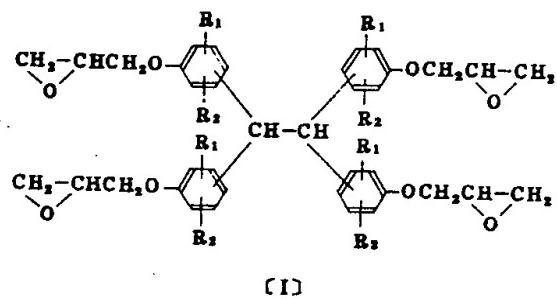
にさらされパッケージのクラック発生や、吸湿したがために高湿にさらされたときに内部クラックが発生するという不良原因が問題となつてきた。これらの問題を解決するためには半導体封止樹脂の低応力化と低吸水率化が強く望まれている。半導体封止用エポキシ樹脂は、その電気特性、耐熱性の面から多官能エポキシ化合物、硬化剤としてフェノール類、充填剤としてシリカ粉末及び硬化触媒を必須成分とすることは広く知られている。従来、半導体封止用樹脂としてオルソクリゾール・ボラックエポキシ樹脂がエポキシ樹脂として用いられてきたが、耐熱性、低応力化及び低吸水率化には限界があつた。又、低応力の手段として合成ゴムの使用やシリコーン類の使用、低吸水率化の手段としてエポキシ樹脂の骨格中に蘸水基を導入する。例えばアルキルフェノール類が用いられてきたが、いずれも硬化性、ベリ、離型性等の成形性が劣つたり、エポキシ樹脂の耐熱性をそこなう等の問題があつた。

#### 「発明が解決しようとする課題」

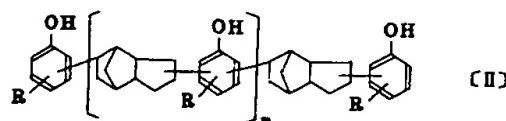
本発明は上記従来技術では満足されなかつた低弾性率及び低吸水率を確実にし、耐ハンダストレス性に優れる硬化性エポキシ樹脂組成物、特に半導体封止用エポキシ樹脂組成物を得んとするものである。

#### 「課題を解決するための手段」

本発明者らは従来のオルソクリゾール・ボラックエポキシ樹脂などの使用では得られなかつた半導体封止用低弾性率、低吸水率エポキシ樹脂組成物を得るべく研究した結果、下記式[I]で表わされるエポキシ化合物及び硬化剤として下記式[II]で表わされる多価フェノールを含有する硬化性エポキシ樹脂組成物において、上記エポキシ化合物及び／又は上記多価フェノール類の含量が全エポキシ化合物と全硬化剤の合計量に対して50重量%以上であることを等値とする硬化性エポキシ樹脂組成物において、低弾性率、低吸水率のすぐれた性能をみいだすにいたつた。



(式中のR<sub>1</sub>とR<sub>2</sub>は水素原子、アルキル基、アルコキシル基又はハロゲン原子から成る群より選ばれた同一もしくは異なる基である四官能エポキシ樹脂。)



(式中のRは水素原子、アルキル基及び塩素、臭素等のハロゲン原子を表わす。nは0～10の整数を示す。)

本発明組成物は、密着性、耐湿性及び耐熱性の優れた電気電子部品封止樹脂硬化物を与えるものである。上記[I]の物質はフェノール、クレゾール、2,6キシレノール等のフェノール類とグリオキザールを酸性触媒の存在下に縮合されることにより得られる多価フェノールを原料としてアルカリ金属水酸化物の存在下、エピクロルヒドリンと反応させることにより製造できる。

一方式[II]の物質はフェノール、クレゾール、キシレノール等のフェノール類とジシクロペンタジエンを触媒存在下で重合させることにより製造できるものである。低応力化及び低吸水率化の効果を最大限に引出すためには、本発明による樹脂及び硬化剤を全量使用するのが好ましいが他のエポキシ樹脂及び硬化剤に配合しても効果を發揮する。

本発明によるエポキシ化合物及び／又は硬化剤の使用量は、全エポキシ樹脂及び硬化剤の合計量に対して少なくとも50重量%以上が必要でありこの重量%以下の場合、本発明で所望する効果が

得られなくなる。ここでいう他のエポキシ樹脂とは、エポキシ基を有するものの全般をいう。例えばビスフェノール型エポキシ樹脂、ビフェニール型エポキシ樹脂、ヘロゲン化型上記エポキシ樹脂、ノボラック型エポキシ樹脂のことをいう。又、ここでいう硬化剤とは主としてノボラック型、テトラキスエタン類、環無水物、アミンであつてもかまわない。

又、本発明において硬化促進剤及び無機充填剤、離型剤等が使用されるが、硬化促進剤としては、例えば2-メチルイミダゾール、2-ウンデンシリイミダゾール、2-ヘプタデシルイミダゾール等のイミダゾール類や、1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]ウンデンセン-7(以下DBUという)及びそのフェノール類やギ酸塩等のDBU系化合物や、さらにはトリフェニルホスフィン等の有機ホスフィン類等が挙げられる。無機充填剤としては、通常無機充填剤として使用されるものであればいかなるものであつても良く、例えば滑融シリカ粉、結晶シリカ粉、球状シリカ粉、石英ガラス

、タルク、アルミナ、炭酸カルシウム、ガラス繊維等が挙げられる。そしてその使用量は組成物全体に対して65~85重量%程度が好ましい。

本発明のエポキシ樹脂組成物中には、必要に応じて各種ワックス類、高級脂肪酸あるいはそのカルシウム塩の離型剤、カーボンプラック等の着色剤、シランカプリング剤等の表面処理剤、各種シリコーンオイル等の低応力化剤、三酸化アンチモン等の難燃剤等を配合することができる。本発明のエポキシ樹脂組成物の製造は、式[I]のエポキシ樹脂、式[II]の硬化剤を必須成分として含有し、その他のエポキシ樹脂及び/又は硬化剤、硬化促進剤、無機充填剤及びその他の添加剤をミキサーにより混合した後、ロールコニーダー等で混練することにより得られる。

#### 「作用」

式[I]で表わされるエポキシ化合物は、一分子中に4個以上のエポキシ基を有する多官能エポキシ化合物であり、架橋密度の高い低弾性率、高耐熱の硬化物を得ることができる。一方式[II]で表

わされる多価フェノール硬化剤はジシクロベンタジエン骨格を含むため低吸水率のすぐれた性能と低弾性率の効果を具備している。

従つて式[I]のエポキシ樹脂及び式[II]の硬化剤から組合せられた樹脂組成物は、両者の効果を相乗した硬化物性能を示し、且つエポキシ樹脂側の欠点である高吸水性、硬化剤側の耐熱性低下を実用レベルにおいて保持することが可能となつた。

#### 「実施例、比較例」

以下実施例に基づいて本発明のエポキシ樹脂組成物を具体的に説明する。

実施例で用いたエポキシ化合物及び硬化剤とは次の通りである。

エポキシ化合物A1：式[I]で表わされるエポキシ化合物でフェノール類がフェノール( $R_1=R_2=H$ )であり、エポキシ当量185.2g/eq、軟化点83.5℃

エポキシ化合物A2：式[I]で表わされるエポキシ化合物でフェノール類が2,6キシレノール( $R_1=R_2=CH_3$ )であり、エポキシ当量195.5

g(eq、軟化点100℃

硬化剤B1：式[II]で表わされる硬化剤でフェノール類が0-クレゾール( $R=CH_3$ )であり、水酸基当量194.5g(eq、軟化点83.5℃

硬化剤B2：式[II]で表わされる硬化剤でフェノール類がフェノール( $R=H$ )であり、水酸基当量185.4g(eq、軟化点110.5℃

#### 実施例1~6

エポキシ化合物A1、A2、硬化剤B1、B2、クレゾールノボラックエポキシ樹脂(商品名YDCN-702P 東都化成(株)製)、フェノールノボラック樹脂、滑融シリカ粉及びその他の原料を第1表に示した組成割合で混合した後、コニーダーで混練し封止材料を調整した。これらの封止材料を用いてテストピースを成形し、180℃×4hrのポストキュアをしたものについて曲げ弾性率、ガラス転移温度(TMA法)、120℃×2atm×100% 40hrのPCT処理後の吸水率を測定した。これらの結果を第1表に示す。

第1表に示した比較例との比較から、本発明に

より半導体封止材料が低弾性率で低吸水率に優れていることがわかる。

## 比較例 1 ~ 3

クレゾールノボラックエポキシ樹脂、フェノールノボラック樹脂の組合せについて第1表に示す組成割合で混合した以外は実施例と同様とした。

物性測定は以下の方法にて求めた。

## ガラス転移点(℃)

島津熱機械的分析装置(TMAシステム)を用い、ガラス転移温度付近までは昇温速度5°C/minで予備的に加熱徐冷した。その後、再び室温付近から250°Cまで昇温速度5°C/minで加熱し、その時の熱膨張量からTgを求めた。曲げ強さ( $Kg/mm^2$ )、曲げ弾性率( $Kg/mm^2$ ) JIS K 6911に準じ行つた。吸水率は120°C×2atm(饱和蒸気圧)×100%×40HrでPCT処理後の吸水率を求めた。

又、40pin ICを成形しポストキュアーした後、150°Cのシリコンオイル中60秒、液体窒素中60秒浸漬をくり返すヒートサイクルテスト

第1表

	実　　施　　例						比　　較　　例		
	1	2	3	4	5	6	1	2	3
エポキシ樹脂A1	135	135		69	81		175		
エポキシ樹脂A2	139		139						
硬化剤B1	145	141		142	59			140	
硬化剤B2			145	141					
クレゾールノボラックエポキシ樹脂※1				69	81	182		140	
フェノールノボラック樹脂※2					59	98.3	104		
臭素化エポキシ樹脂※3	20	20	20	20	20	20	20	20	20
溶融シリカ	800	800	800	800	800	800	800	800	800
三酸化アンチモン	20	20	20	20	20	20	20	20	20
ステアリン酸カルシウム	4	4	4	4	4	4	4	4	4
カーボンブラック	4	4	4	4	4	4	4	4	4
シランカプリング剤※4	5	5	5	5	5	5	5	5	5
硬化促進剤※5	3.6	3.5	3.6	3.5	3.6	3.3	3.0	3.3	3.5
ガラス転移温度℃	180	178	190	188	170	185	186	215	159
吸水率	0.67	0.64	0.68	0.66	0.61	0.70	0.80	1.0	0.54
曲げ強度	12.5	11.4	13.5	12.5	12.3	12.4	12.0	12.5	12.5
曲げ弾性率	1140	1100	1250	1200	1160	1200	1350	1170	1170
耐クラック性	137	141	95	100	120	102	5	62	70

(耐クラック性)を行いICの封止樹脂界面にクラックが発生するまでのサイクル数を測定した。

\*1 エポキシ当量 185~1979/eq、軟化点  
65~79°C

\*2 水硬基当量 105~1259/eq、軟化点  
83~91°C

\*3 テトラブロモビスフェノールAジグリシジルエーテル(YDB-400商品名 東都化成  
(株)製)

\*4 テグリシドキシプロピルトリメトキシン  
ラン(A-187商品名 日本ユニカー(株)製)

\*5 2-メチルイミダゾール(四国化成工業  
(株)製)

#### 「発明の効果」

本発明組成物は、低応力、低吸水率の硬化物、等に熱衝撃を受けた時の耐クラック性に優れる低応力、低吸水率の硬化物を与えることができるという効果を有するものである。

出願人 東都化成株式会社

代理人 遠川敏雄